

⑤ Int. Cl. 3	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成2年(1990)12月7日
C 09 K 3/00	1 0 5	9049-4H	
B 41 M 5/26			
C 09 B 47/04	1 0 1	7537-4H	
G 02 F 1/137		8806-2H	
G 03 C 1/72	Z	8910-2H	
// C 07 D 487/22		8314-4C	
		6715-2H	
		B 41 M 5/26	Y
		審査請求 未請求	請求項の数 4 (全9頁)

⑭ 発明の名称 近赤外線吸収剤及びそれを用いた表示・記録材料

⑯ 特 願 平1-117445

⑰ 出 願 平1(1989)5月12日

⑱ 発 明 者	伊 藤 尚 登	神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑱ 発 明 者	榎 本 堅	神奈川県逗子市久木4-10-8
⑱ 発 明 者	小 口 貴 久	神奈川県横浜市戸塚区平戸3-42-7-122
⑱ 発 明 者	西 沢 功	神奈川県横浜市栄区上郷町460-23-4-302
⑲ 出 願 人	三井東圧化学株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑲ 出 願 人	山本化成株式会社	大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地
⑲ 代 理 人	弁理士 若 林 忠	

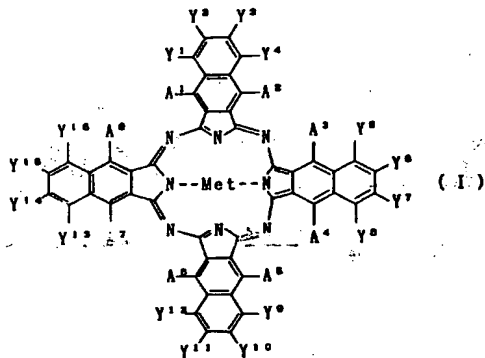
明 細 書

1. 発明の名称

近赤外線吸収剤及びそれを用いた表示・記録材料

2. 特許請求の範囲

1. 式 (I)



【式 (I) 中、A¹、A²、A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷及び A⁸ は、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルコキシ

基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアルキルチオ基、置換または未置換のアリールチオ基を表わすが、A¹とA²、A³とA⁴、A⁵とA⁶、およびA⁷とA⁸の各組合せにおいてその両方が同時に水素原子またはハロゲン原子になることはない。

Y¹~Y¹⁰ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルコキシ基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアルキルチオ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアルキルアミノ基、置換または未置換のジアルキルアミノ基、置換または未置換のアリールアミノ基、置換または未置換のジアリールアミノ基、置換または未置換のアルキルアリールアミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基、ニトリル基、オキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノカルボニル基、モノまた

はジ置換アミノカルボニル基をあらわし、Met は2個の水素原子、2価の金属原子、3価又は4価の置換金属原子を表わす。)で示される近赤外線吸収剤。

2. 特許請求の範囲第1項の近赤外線吸収剤を記録層に含有してなる光記録媒体。
3. 特許請求の範囲第1項の近赤外線吸収剤を含有してなる近赤外線吸収フィルター。
4. 特許請求の範囲第1項の近赤外線吸収剤を含有してなる液晶表示素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は情報記録、表示、センサー、保護眼鏡などオプトエレクトロニクス関連に重要な役割を果たす近赤外線吸収剤及びそれを用いて作成される光記録媒体(光カードを含む)、近赤外光の捕集、遮断に関するフィルター(眼鏡を含む)、近赤外光を用いた液晶表示素子に関する。

〔従来の技術〕

ナフトロシアニン系色素を近赤外線吸収剤とし

て利用することは特開昭60-43605、60-23451、61-25886、61-163892、62-39286号公報などにより広く知られているが、公知文献【日本化学会第56回春季年会予稿集Ⅱ、1392頁(1988)、同第57回秋季年会予稿集Ⅱ、562頁(1988)】に記載されているように、ナフトロシアニン系色素は会合しやすいためにその吸収能が充分でなかった。そのためにそれを用いた光記録媒体においては、反射率が低く、感度が不充分であり、フィルターにおいては、吸収スペクトルがブロードとなり光の選択透過能および吸収能が悪く、液晶表示素子においては、コントラストが悪いなどの欠点を有していた。

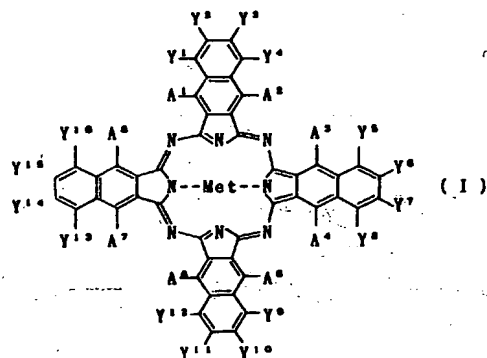
〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、会合性が小さく、モル吸光係数の大きな、また、樹脂または液晶に良く溶解し、高い光吸収、表示特性を有するナフトロシアニン系色素を見出すとともに、それを用いて、高反射率、高感度な光記録媒体、フィルター、液晶表示素子を得るものである。

〔課題を解決する手段〕

本発明者らは、前項の課題を解決すべく鋭意検討の結果、下式(Ⅰ)で示される化合物を見出した。

即ち本発明は、



〔式(Ⅰ)中、A¹、A²、A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷及びA⁸は、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルコキシ基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアルキルチオ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアルキルアミノ基、置換または未置換のジアルキルアミノ基、置換または未置換のアリールアミノ基、置換または未置換のシアリールアミノ基、置換または未置換のアルキルアリールアミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基、ニトリル基、オキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノカルボニル基、モノまたはジ置換アミノカルボニル基をあらわし、Metは2個の水素原子、2価の金属原子、

換のアルキルチオ基、置換または未置換のアリールチオ基を表わすが、A¹とA²、A³とA⁴、A⁵とA⁶、およびA⁷とA⁸の各組合せにおいてその両方が同時に水素原子またはハロゲン原子になることはない。

Y¹~Y¹⁶は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルコキシ基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアルキルチオ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアルキルアミノ基、置換または未置換のジアルキルアミノ基、置換または未置換のアリールアミノ基、置換または未置換のシアリールアミノ基、置換または未置換のアルキルアリールアミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基、ニトリル基、オキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノカルボニル基、モノまたはジ置換アミノカルボニル基をあらわし、Metは2個の水素原子、2価の金属原子、

3価又は4価の置換金属原子を表わす。)で示される近赤外線吸収剤であり、それを用いて作成される光記録媒体、フィルターおよび液晶表示素子である。

本発明の近赤外線吸収剤の特徴は、 $A^1 \sim A^6$ で示されるナフトロシアニンの α 位に置換基を有している点であり、これらの置換基のうち同一のナフトレン環に置換している置換基、すなわち A^1 と A^2 、 A^3 と A^4 、 A^5 と A^6 、および A^1 と A^6 の各組合せにおいてその両方が同時に水素原子またはハロゲン原子になることはない点である。

特に、 α 位の置換基に高い基、好ましくは炭素、酸素、硫黄または窒素原子の原子数の和が4以上、より好ましくは4~12である置換基を選択することによりナフトロシアニン分子の分子同志の会合を防ぎ、その結果として高いモル吸光係数と、高い反射率を得ることに成功した。これらの化合物による膜は、高い反射率を有するとともに、膜厚を薄くしても必要な光エネルギーを吸収できるので、それを用いた光記録媒体は当然高感

度となる。また、同様に樹脂、液晶と混合しても、これらの化合物は少量で大きな光吸収を有するために、それを用いたフィルター、液晶表示素子の性能も良好なものとなる。

$A^1 \sim A^6$ で示されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素原子が挙げられる。

置換または未置換のアルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*iso*-ペンチル、*neo*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、3,5,5-トリメチルヘキシル、*n*-デシル、4-*tert*-ブチルオクチル、セチル等の炭化水素基、クロルメチル、クロルエチル、トリクロロプロピル、ヘキサフロロアミル等のハロゲン化アルキル基、メトキシメチル、ブトキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、ブトキシエチル、メトキシエトキシメチル、エトキシエトキシエトキシエチル、フェノキシエチル、エトキシプロポキシプロピル等のアルコキシまたはアリーロキシ

アルキル基、メチルチオメチル、ブチルチオメチル、2,3-ジメトキシプロピルチオメチル、エチルチオエチル、ブチルチオエチル、フェニルチオエチル等のアルキルチオまたはアリーロチオアルキル基、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル等のヒドロキシアルキル基、アミノメチル、アミノエチル等のアミノアルキル基、*N,N*-ジメチルアミノエチル、*N,N*-ジプロピルアミノプロピル等のアルキルアミノアルキル基、ベンジル、フェネチル等のアラールキル基、アリル、クロチル、メタリル等のオレフィニックアルキル基などが挙げられる。

置換または未置換のアリーロ基の例としては、フェニル、ナフチル、トリル、メジチル、トリエチルフェニル、アニシル、ジメトキシフェニル基などが挙げられる。

置換または未置換のアルコキシ基の例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、*iso*-ペンチルオキシ、*neo*-ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘ

キシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ、デシルオキシ、セチルオキシ、アリルオキシ、クロチルオキシ、*N,N*-ジエチルアミノエチルオキシ、メトキシエトキシ、エトキシ、エトキシ、ブトキシエトキシ、フェノキシエトキシ、エトキシプロポキシ、エトキシエトキシエトキシ、メトキシエトキシエトキシエトキシ、エチルチオエトキシ、クロルエトキシ、ヒドロキシエトキシ、ヒドロキシブトキシ、ヒドロキシヘキシルオキシ、ベンジルオキシ基などが挙げられる。

置換または未置換のアリーロキシ基の例としては、フェノキシ、ナフチルオキシ、トルイルオキシ、メトキシフェニルオキシ基などが挙げられる。

置換または未置換のアルキルチオ基の例としては、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオ、クロルプロピルチオ、メトキシエチルチオ、*N,N*-ジエチルアミノエチル

チオ、2-エチルヘキシルチオ、3,5,5-トリメチルヘキシルチオ、ベンジルチオ、アリルチオ基などが挙げられる。

置換または未置換のアリールチオ基の例としては、フェニルチオ、ナフチルチオ、4-tert-ブチルフェニルチオ、トリルチオ、メトキシフェニルチオ、クロルフェニルチオ基などが挙げられる。

又、Y¹~Y¹⁰で示される置換基としては、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルコキシ基、置換または未置換のアルキルチオ基および置換または未置換のアリールチオ基の例としては前述のA¹~A⁸の置換基として例示したものが相当する。

置換または未置換のアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基の例としては、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等の炭化水素アミノ基、ベンジルア

ミノ、フェネチルアミノ等のアラルキルアミノ基などが挙げられる。

置換または未置換のアリールアミノ基、ジアリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ、ナフチルアミノ、トリルアミノ、トリエチルフェニルアミノ、ジメトキシフェニルアミノ、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

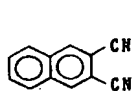
置換または未置換のアルキル-アリールアミノ基の例としては、メチルフェニルアミノ、エチルフェニルアミノ、メチルナフチルアミノ、エチルナフチルアミノ基等が挙げられる。

又、Metで表わされる2価金属の例としては、Cu^(II)、Zn^(II)、Fe^(II)、Co^(II)、Ni^(II)、Ru^(II)、Rh^(II)、Pd^(II)、Pt^(II)、Mn^(II)、Mg^(II)、Ti^(II)、Be^(II)、Ca^(II)、Ba^(II)、Cd^(II)、Hg^(II)、Pb^(II)、Sn^(II)など、1置換3価金属の例としては、Al-Cl、Al-Br、Al-F、Al-I、Ga-Cl、Ga-F、Ga-I、Ga-Br、In-Cl、In-Br、In-I、In-F、Tl-Cl、Tl-Br、Tl-I、Tl-F、Al-C₆H₅、Al-C₆H₄(CH₃)、In-C₆H₅、

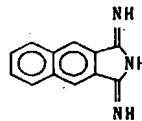
In-C₆H₄(CH₃)、In-C₁₀H₇、Mn(OH)₂、Mn(OC₆H₅)₂、Mn[OSi(CH₃)₂]₂、FeCl₃、RuCl₃などが挙げられる。2置換の4価金属の例としては、CrCl₃、SiCl₄、SiBr₄、SiF₄、SiI₄、ZrCl₄、GeCl₄、GeBr₄、GeI₄、GeF₄、SnCl₄、SnBr₄、SnI₄、SnF₄、TiCl₄、TiBr₄、TiF₄、Si(OH)₄、Ge(OH)₄、Zr(OH)₄、Mn(OH)₂、Sn(OH)₂、TiR₄、CrR₃、SiR₄、SnR₄、GeR₄ [Rはアルキル基、フェニル基、ナフチル基及びその誘導体を表わす]、Si(OR')₄、Sn(OR')₄、Ge(OR')₄、Ti(OR')₄、Cr(OR')₃ [R'はアルキル基、フェニル基、ナフチル基、トリアルキルシリル基、ジアルキルアルコキシシリル基の誘導体を表わす]、Sn(SR')₄、Ge(SR')₄ [R'はアルキル基、フェニル基、ナフチル基及びその誘導体を表わす]などが挙げられる。

オキシ金属の例としては、VO、MnO、TiOなどが挙げられる。

一般式(I)で示される化合物の合成法としては、下式(II)又は(III)



(II)



(III)

〔式(II)及び(III)におけるナフタレン環は、前述の(I)式にて述べたような置換基を有してよい。〕で示される化合物の1~4種を混合して、例えば1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)存在下、金属誘導体とアルコール中加熱反応する、金属誘導体と高沸点溶媒中、例えばクロルナフタレン、ブロムナフタレン、トリクロルベンゼン中で反応する、あるいは金属誘導体と尿素の溶融条件下に反応する方法が挙げられる。

本発明の近赤外線吸収剤を用いて光記録媒体を製造する方法には、透明基板上に近赤外線吸収剤を塗布或は蒸着する方法があり、塗布法としては、バインダー樹脂20重量%以下、好ましくは0%と、近赤外線吸収剤0.05重量%~20重量%、好ましくは0.5重量%~20重量%となるように溶

媒に溶解し、スピンコーターで塗布する方法などがある。また蒸着方法としては、 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ にて基板上に近赤外線吸収剤を堆積させる方法などがある。

基板としては、光学的に透明な樹脂であればよい。例えばアクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、塩化ビニール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、エチレン樹脂、ポリオレフィン共重合樹脂、塩化ビニール共重合樹脂、塩化ビニリデン共重合樹脂、スチレン共重合樹脂などが挙げられる。

また基板は熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂により表面処理がなされていてもよい。

光記録媒体（光ディスク、光カード等）を作製する場合、コストの面、ユーザーの取り扱い面より基板はポリアクリレート基板又はポリカーボネート基板を用い、かつ、スピンコート法により塗布されるのが好ましい。

基板の耐溶剤性よりスピンコートに用いる溶媒は、四塩化炭素よりも極性が小さいものが好まし

(I)の近赤外線吸収剤を混合し成型する、樹脂モノマーに一般式(I)の近赤外線吸収剤を混ぜ注型重合する、樹脂成型物に一般式(I)の近赤外線吸収剤を染色する、基板材料の表面に一般式(I)の近赤外線吸収剤を塗布、蒸着する方法がある。

フィルター基材として用いる樹脂としては、透明であればよく、例えばポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂、CR-39 (PPG製、商品名)、MR-3 (三井東圧化学、商品名)、MR-6 (三井東圧化学、商品名)などの熱硬化性樹脂が好ましい。

又、表示材料として液晶と共に用いる場合、液晶への溶解性が高い必要があり、かつ電界をかけたり、熱をかけて液晶の状態を変化させるに際して吸収剤がその変化を妨げないことが必要である。

表示材料として混合して用いる液晶としてはネマチック液晶、スメクティック液晶、コレステ

い。このような溶媒としては、ハロゲン化炭化水素（例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化炭素、テトラクロロエチレン、ジクロロジフロロエタンなど）、エーテル類（例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなど）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトンなど）、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなど）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、炭化水素類（ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなど）が好適に用いられる。

また、フィルターを作成する時のコスト面、作業性より、化合物の重要な性質としては、樹脂と混練が出来る耐熱性を有すること、ないしは樹脂基板を溶媒中より染色出来ることが挙げられ、かつ、作製した成型物の光吸収特性がシャープで、かつ高い吸収率を有する必要がある。

一般式(I)及びその異性体を用いて近赤外線吸収フィルターを製造する方法は、樹脂と一般式

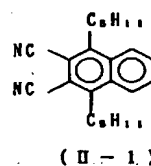
リック液晶が挙げられ、表示方法の例としては、ゲストホスト型表示、液晶パネル（液晶中に近赤外線吸収剤を入れてレーザー光にて画面を書込む）などが挙げられる。

[実施例]

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1

下記構造式(II-1)で示されるナフトロニト

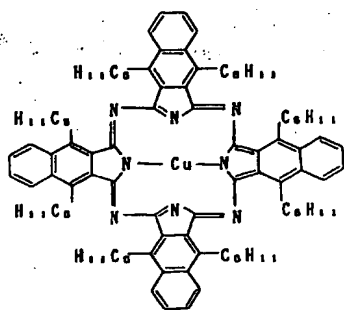


リル誘導体2.54部と塩化第一銅0.64部とモリブデン酸アンモニウム0.0064部と尿素400部からなる混合物を加熱し、 $200 \sim 260^\circ\text{C}$ で1時間加熱攪拌した。次に反応溶液にクロロホルムを加え吸引ろ過を行い、ろ液を濃縮後、カラム精製（シリカゲル/トルエン）し、0.29部（収率11%）の下記構造式(I-1)で示されるナフトロシアン化合物

を得た。

λ_{\max} : 831nm/ヘキサン

$\epsilon = 2.0 \times 10^5$



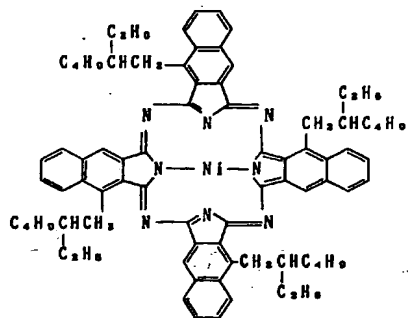
(I-1)

元素分析	Cu	C ₆₀ H ₁₀₀ N ₈	
	C	H	N
計算値(%)	79.03	7.84	8.38
実測値(%)	78.89	7.80	8.31

前記化合物(I-1) 15部をジブチルエーテル

λ_{\max} : 795nm/ヘキサン

$\epsilon = 2.3 \times 10^5$



(I-2)

元素分析	Ni	C ₆₀ H ₁₀₀ N ₈	
	C	H	N
計算値(%)	78.74	7.27	9.18
実測値(%)	78.28	7.19	9.13

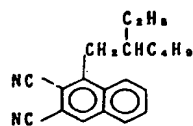
前記化合物(I-2) またはその異性体化合物

12部をオクタン1000部に溶解し、ポリカーボネー

1000部に溶解し、ポリカーボネート光ディスク基板に塗布した。この様にして製作した光ディスクは反射率30% (at 830nm)、感度は8mW、830nm 半導体レーザーにて線速11m/sec において50 dBであった。

実施例 2

下記構造式(II-2)で示されるナフトロニト



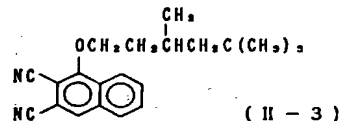
(II-2)

リル誘導体2.32部と塩化ニッケル0.83部とモリブデン酸アンモニウム0.0064部と尿素 400部からなる混合物を加熱し、200~260℃で1時間加熱攪拌した。次に反応溶液にクロロホルムを加え吸引ろ過を行い、ろ液を濃縮後、カラム精製(シリカゲル/トルエン)し、0.37部(収率15%)の下記構造式(I-2)で示されるナフトロシアニン化合物およびその異性体化合物を得た。

ト光カード基板に塗布した。この様にして製作した光カードは反射率35% (at 830nm)、感度は5mW、830nm 半導体レーザーにて線速2.8m/secにおいて50 dBであった。このカードの耐久性は良好であった。

実施例 3

下記構造式(II-3)で示されるナフトロニト

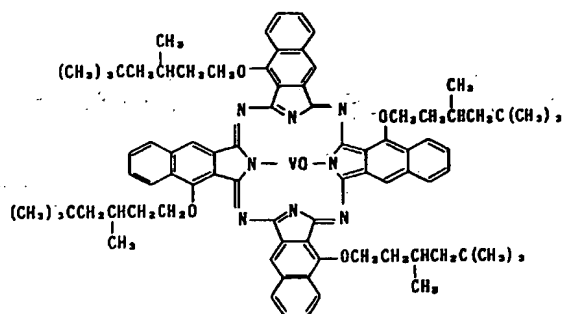


(II-3)

リル誘導体0.96部と三塩化バナジウム0.38部とモリブデン酸アンモニウム0.0024部と尿素 100部からなる混合物を加熱し、200~260℃で1時間加熱攪拌した。次に反応溶液にクロロホルムを加え吸引ろ過を行い、ろ液を濃縮後、カラム精製(シリカゲル/トルエン)し、0.13部(収率13%)の下記構造式(I-3)で示されるナフトロシアニン化合物およびその異性体化合物を得た。

$$\lambda_{\max} = 836\text{nm}$$

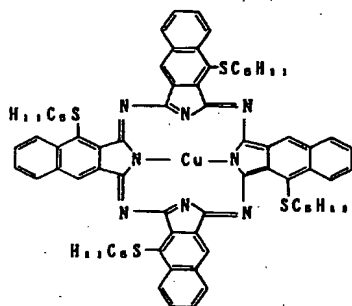
$$\epsilon = 2.2 \times 10^4$$



(I-3)

元素分析	VO	C ₆₆ H ₆₀ N ₄ O ₄	
	C	H	N
計算値 (%)	74.81	7.17	8.31
実測値 (%)	74.65	7.14	8.23

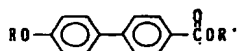
前記化合物 (I-3) およびその異性体化合物の混合物 2 部をポリエステル 100 部と加熱混合



(I-4)

元素分析	Cu	C ₆₆ H ₆₀ N ₄ S ₄		
	C	H	N	S
計算値 (%)	68.92	5.44	9.46	10.82
実測値 (%)	68.84	5.46	9.41	10.68

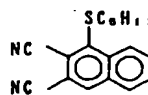
この化合物の 1 部を下記式で示されるスメステック液晶混合物 100 部に混合して液晶パネルを作製した。



し、押出機にてシート状にした後、2 軸延伸して 200 μ m のフィルムとした。このフィルムは 800~900nm 光をよく吸収した。

実施例 4

下記構造式 (II-4) で示されるナフトロニト

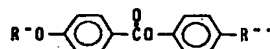


(II-4)

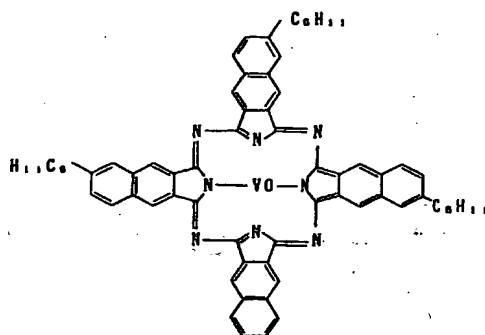
リル誘導体 2.24 部と塩化第一銅 0.64 部とモリブデン酸アンモニウム 0.0064 部と尿素 400 部からなる混合物を加熱し、200~260℃で 1 時間加熱攪拌した。次に反応溶液にクロロホルムを加え吸引ろ過を行い、ろ液を濃縮後、カラム精製 (シリカゲル/クロロホルム: メタノール=5:1) し、0.28 部 (収率 12%) の下記構造式 (I-4) で示されるナフトロシアニン化合物およびその異性体化合物を得た。

$$\lambda_{\max} : 840\text{nm/ヘキサン}$$

$$\epsilon = 2.1 \times 10^4$$



また比較のため、公知のナフトロシアニン化合物



を混合した液晶パネルの作製した。尚、液晶層の厚みは両パネル共に 10 μ m とした。

本発明の液晶パネルは、従来の液晶パネルに比べ、書き込み線幅が鮮明になる。また本発明の液晶パネルではレーザー出力が 20mW のとき、ライトペンの移動速度が 2cm/sec で 160 μ m の線が容れ込めた。

尚、このナフトロシアニン化合物は、ビフェニルエステルまたはエステル系液晶材料に約2重量%まで溶解でき、また、各種耐候性テストにより非常に良好な寿命を有することを確認した。

すなわち、液晶材料をカプセルに注入し、直射日光下、100時間放置した後、その吸光度および吸収スペクトルの変化を調べたところ、全く変化なく、非常に安定であることが判明した。

実施例5～28

下記一般式(Ⅱ)で示されるナフトロニトリル(表-1)の1～4種と金属類と反応することにより、表-2に示すナフトロシアニンを合成した。表-2に示すナフトロシアニン化合物を用いて作製した光ディスク、光カード、液晶パネル、フィルターは良好な性能を有していた。

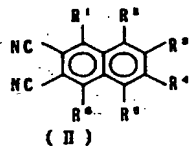


表-1

中間体	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	R⁶
1	-C ₆ H ₁₁ (n)	-H	-H	-H	-H	-C ₆ H ₁₁ (n)
2	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)C ₆ H ₅	-H	-H	-H	-H	-H
3	-OCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	-H	-H	-H	-H	-H
4	-SC ₆ H ₁₁	-H	-H	-H	-H	-H
5	-C ₆ H ₁₁ (iso)	-H	-H	-H	-H	-C ₆ H ₁₁ (iso)
6	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)C ₆ H ₅	-H	-H	-H	-H	-CH ₃
7	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
8	-C ₆ H ₅	-H	-H	-H	-H	-C ₆ H ₅
9	-C ₆ H ₁₇ (n)	-H	-H	-H	-H	-C ₆ H ₁₇ (n)
10	cyclo-C ₆ H ₁₀ C(CH ₃) ₃	-H	-H	-H	-H	-H
11	-OCH ₂ CH(C ₆ H ₅)C ₆ H ₅	-H	-H	-H	-H	-C ₆ H ₁₇ (n)
12	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	-Cl	-Cl	-Cl	-Cl	-Cl
13	-SC ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	-Cl	-H	-SC ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	-Cl	-Cl
14	-C ₆ H ₅ (n)	-C ₆ H ₅ (n)	-C ₆ H ₅ (n)	-C ₆ H ₅ (n)	-C ₆ H ₅ (n)	-C ₆ H ₅ (n)
15	-C ₆ H ₁₃ (n)	-H	-CH ₂ SC ₆ H ₁₁	-H	-H	-C ₆ H ₁₃ (n)
16	-CH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃
17	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	-H	-H	-H	-H	-H
18	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	-H	-H	-H	-H	-H
19	-C ₆ H ₁₃ (n)	-SC ₆ H ₅	-SC ₆ H ₅	-SC ₆ H ₅	-SC ₆ H ₅	-C ₆ H ₁₇ (n)
20	-SC ₁₀ H ₇	-H	-H	-H	-H	-H

表-2

実施例	中間体	反 応 条 件	λ_{max}
5	1	Zn(OAc) ₂ と尿素中 220℃にて反応	832
6	2	オクタノール中金属リチウムと加熱還元後加水分解	840
7	3	塩化第二鉄と尿素-ニトロロベンゼン中 220℃にて反応	806
8	4	塩化ニッケルと尿素中 220℃にて反応	841
9	5	塩化コバルトと尿素中 250℃にて反応	830
10	6	塩化銅、尿素とモリブデン酸アンモニウムと 250℃で反応	831
11	7	"	840
12	8	"	830
13	9	"	831
14	10	"	801
15	11	"	850
16	12	"	803
17	13	"	833
18	14	"	841
19	15	"	833
20	16	"	825
21	17	"	795
22	18	"	798
23	19	"	860
24	20	"	842
25	1	マンガンアセテートと尿素中 250℃にて反応	880
26	1	PbO とエチレングリコール中 DBU 触媒で反応	860
27	1	四塩化スズとキノリン中で反応	840
28	1	VC1 ₃ とプロムナフタリン中で反応	845

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の近赤外線吸収剤は、会合性が小さいために吸収能が充分有り、また、溶媒、液晶への溶解性、樹脂との相溶性が良好なものである。更に本発明の近赤外線吸収剤を用いた表示記録材料は、光記録媒体とした場合、成膜時の反射率が高く、膜の吸収が光源の波長に対応しており、フィルターとした場合、光吸収特性がシャープでかつ高い吸収率を示し、液晶表示素子とした場合、コントラストが良好である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

山本化成株式会社

代理人 弁理士 若 林 忠